

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 900.896

N° 1.330.379

Classification internationale : C 07 d — C 08 k

Nouveaux composés 2-phényl-benzotriazoliques substitués et leur préparation.

Société dite : J. R. GEIGY S. A. résidant en Suisse.

Demandé le 15 juin 1962, à 16^h 10^m, à Paris.

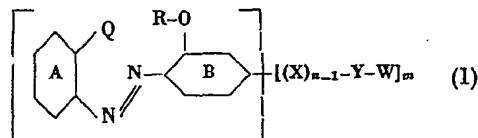
Délivré par arrêté du 13 mai 1963.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 25 de 1963.)

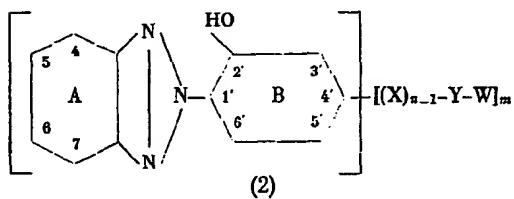
(*Demande de brevet déposée en Suisse le 16 juin 1961, sous le n° 7.099/61,
au nom de la demanderesse.*)

La présente invention a pour objet de nouveaux composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliques substitués, leur procédé de préparation, leur application pour la protection de matières organiques sensibles à la lumière, notamment de matières en hauts polymères, leur application pour la préparation de filtres à lumière ultraviolette et également, en tant que produits industriels, les matières organiques qui ont été protégées contre les effets nocifs de la lumière à l'aide de ces composés.

La demanderesse a trouvé que l'on obtient d'intéressants agents de protection contre la lumière en réduisant un colorant azoïque répondant à la formule générale 1



dans laquelle R représente l'hydrogène, un groupe alkyle ou aralkyle ou un reste acyle, et Q le groupe nitro, ou en oxydant un colorant azoïque répondant à cette même formule 1 dans laquelle Q représente le groupe amino et en libérant ensuite éventuellement le groupe hydroxylique estérifié ou éthérisé qui occupe la position 2', de manière à obtenir un composé benzotriazolique répondant à la formule générale 2



Dans les formules 1 et 2 :

X représente un pont bivalent choisi parmi

ceux qui répondent aux formules -O-, -S-, -SO₂N-, |
|
-SO₂O-, -COO-, -CON- ou -SO₂-, dans lesquelles Z

Z

représente l'hydrogène ou un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle inférieur, X étant lié aux noyaux A et/ou B par O, S ou C, de préférence par O au noyau B,

Y représente un reste bivalent aliphatic, araliphatic ou aromatique monocyclique, dans lequel les hétéro-atomes éventuellement présents sont séparés par au moins 2 atomes de carbone l'un de l'autre ou d'hétéro-atomes présents dans X et W,

W représente le groupe -CN, un groupe -CONR'R'' ou -COOR, dont les symboles R, R' et R'' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle,

n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont égaux chacun à 1 ou à 2,
et dans laquelle le noyau A peut porter comme substituants aux positions 4, 5 et 6, des groupes alkyles, alcoxy, carboxyliques, esters carboxyliques, carbamyles, sulfamyles ainsi que des groupes alkylsulfonyles ou des halogènes, et le noyau B peut porter comme substituants, aux positions 3', 4' et 5', des groupes hydrocarbonés, des groupes alcoxy ou des halogènes, et le groupement $-[(X)n-1-Y-W]m$ occupe au moins une des positions 4, 5, 6, 3', 4' ou 5' mentionnées ci-dessus.

Le noyau benzénique A peut porter, aux positions 4, 5 et 6 par exemple des halogènes, comme le fluor, le chlore et le brome, ainsi que des groupes alkyles, comme les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-iso- ou tert.-butyle, des groupes alcoxy, comme le groupe méthoxy et le groupe butoxy; les groupes carboxyliques, des

groupes esters carboxyliques, notamment des groupes alcoxycarbonyles, comme les groupes méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, propoxycarbonyle et butoxycarbonyle, des groupes carbamyles ou sulfamyles éventuellement porteurs de substituants aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques à l'azote, comme les groupes amide, méthylamide, éthylamide, cyclohexylamide, benzylamide, phénylamine, diméthylamide, diéthylamide, N-méthyl-N-cyclohexylamide, γ -méthoxypropylamide, pipéridide et morpholide d'acide carboxylique ou d'acide sulfonique, ainsi que des groupes alkylsulfonyles, comme le groupe méthylsulfonyle et le groupe éthylsulfonyle. Le noyau benzénique B peut porter, aux positions 3', 4' et 5', par exemple des groupes hydrocarbonés ouverts ou cycliques, comme les groupes méthyle, éthyle, benzyle, cyclohexyle et phényle, des groupes alcoxy, comme les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy et *n*-butoxy, ou des halogènes comme le chlore ou le brome.

Si le groupement $-[-(X)n-1-Y-W]$ est porté par le noyau A, alors il se trouve de préférence en position 5 sur ce noyau. S'il se trouve en position 3' du noyau B, il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas de groupement, comme par exemple le groupe $-CH_2COOH$ ou le groupe $-CH_2CH_2COOH$, qui réagisse spontanément avec le groupe OH de la position 2' en engendrant un cycle lactonique pentagonal ou hexagonal.

On obtient des composés benzotriazoliqes qui absorbent dans des longueurs d'ondes particulièrement élevées si l'on choisit les corps de départ de façon que dans les produits finals il y ait des substituants acidifiants en position 4 et/ou en position 5, et des substituants basifiants en position 3' et/ou en position 5'. On obtient des composés benzotriazoliqes ayant une extinction molaire particulièrement élevée dans le domaine de 330-350 $\mu\mu$ lorsque des substituants occupent la position 5 et/ou la position 4'. L'absorption molaire dans le domaine de 300 $\mu\mu$ est favorisée par la présence, en position 3', d'un substituant alkyle éventuellement porteur lui-même d'autres substituants.

Comme exemples de substituants basifiants on citera des groupes alcoxy, comme les groupes méthoxy, isopropoxy, cyclohexyloxy et benzyloxy. Des exemples de substituants acidifiants sont des groupes alkylsulfonyles, comme les groupes méthylsulfonyle et éthylsulfonyle, des groupes sulfamyles, comme les groupes méthyl-, butyl- et cyclohexylsulfamyles, ainsi que le groupe carboxylique et ses esters ou amides.

Lorsque Y représente un reste aliphatique bivalent, il s'agit surtout d'un reste alkylène, comme le reste méthylène, le reste 1.1- ou 1.2-éthylène, le reste 1.1-, 1.2-, ou 1.3-propylène, le reste 1.1-

1.2-, 1.3-, 1.4-, ou 2.3-butylène, également un reste alkylène interrompu par les hétéro-atomes, comme par exemple les reste d'éther β,β' -diéthylénique. S'il représente un reste araliphatique, celui-ci est par exemple un reste benzylène- $C_6H_4CH_2-$ ou un reste phénéthylène- $C_6H_4CH_2CH_2-$.

Lorsque Y est un reste aromatique, celui-ci est avant tout un reste arylène de la série benzénique, par exemple le reste 1.2-, 1.3- ou 1.4-phénylène.

Parmi les composés de formule 2, on préfère ceux dans lesquels Y est

Un groupe alkylène contenant 1 à 4 atomes de carbone, comme le groupe méthylène, le groupe 1.2-éthylène ou le groupe 1.4-butylène,

Un groupe phénylène, comme le groupe 1.2- ou 1.4-phénylène, un groupe aralkylène, comme le groupe α -2-benzylène, ou un groupe alkylène interrompu par l'atome de soufre et contenant 4 à 6 atomes de carbone, comme le groupe $-CH_2CH_2CH_2S-CH_2-$ ou le groupe $-CH_2-CH-CH_2-$.

CH_3

$S-CH_2-CH_2-$

Lorsque R, R' et R'' représentent chacun un reste aliphatique, il s'agit par exemple d'un reste alkyle, par exemple les restes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-, sec.- ou tert.-butyle, amyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle ou octadécyle. S'ils représentent chacun un reste cycloaliphatique, il s'agit par exemple d'un reste cyclohexyle. Lorsque R, R' et R'' désignent un reste araliphatique, ce dernier est par exemple le reste benzyle. Comme restes aromatiques symbolisés par R, R' ou R'', on peut citer par exemple le reste phényle ou le reste 2-, 3- ou 4-méthyl- ou 2-, 3- ou 4-chloro-phényle.

Les composés azobenzéniques utilisables comme corps de départ de formule 1, dans lesquels Q représente le groupe nitro, s'obtiennent par exemple par copulation d'un composé o-nitrobénzène-diazoïque avec un phénol copulant en position 2 et dépourvu de substituant en position 3 : il faut alors choisir les composantes de façon que le composé azobenzénique formé renferme au moins un groupe de formule $-[-(X)n-1-Y-W]$.

La cyclisation du composé o-nitro-azobenzénique en triazole de formule 2 se fait par les méthodes usuelles, par exemple avec de la poudre de zinc en milieu alcalin.

Les corps de départ de formule 1 dans lesquels Q représente le groupe amino primaire s'obtiennent par exemple par copulation d'un composé 2-hydroxy-, 2-alcoxy- ou 2-acyloxy-benzène-diazoïque avec un amino-bénzène copulant en position 2 par rapport au groupe amino (dans ce cas également il convient de choisir les composantes de façon que le composé azobenzénique formé renferme

au moins une fois le groupe $-[(X)n_1Y-W]$) et par désalkylation éventuelle subséquente du groupe acyloxy ou hydrolyse du groupe acyloxy.

L'oxydation du composé o-aminoazobenzénique en thiazole de formule 2 se fait par les méthodes usuelles, par exemple avec des sels du cuivre bivalent en milieu aqueux alcalin.

La désalkylation de groupes éthers est de préférence réalisée avec l'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial, et l'hydrolyse de groupes acyloxy se fait de préférence en milieu aqueux acide ou alcalin.

Une variante du procédé de préparation de composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliques contenant des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés dans un reste acyloxy et/ou dans un reste alkylthio consiste à faire réagir un composé 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazolique contenant au moins un autre groupe hydroxyle éthérifiable sur le noyau et/ou au moins un groupe thiol éthérifiable, avec un composé organique contenant des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés et un halogène mobile, par exemple avec l'acide chloracétique ou le chlorure de β -éthoxycarbonylpropionyle.

La réaction se fait par des méthodes usuelles, par exemple par chauffage dans un solvant organique, éventuellement en présence d'un accepteur d'acide, tel qu'un sel alcalin d'un acide gras inférieur, comme l'avitate de sodium.

Une autre variante du procédé de préparation de composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliques contenant des groupes hydroxyliques éventuellement estérifiés dans un reste acyloxy et/ou un reste alkylthio consiste à fixer sur un composé 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazolique contenant au moins un autre groupe hydroxylique éthérifiable sur le noyau et/ou au moins un groupe thiol éthérifiable, un composé organique réactif contenant des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés ou libérant de tels groupes au cours de la réaction de fixation, comme par exemple l'acrylonitrile et l'anhydride succinique.

Cette réaction d'addition se fait par des méthodes usuelles, par exemple par chauffage des deux partenaires réactionnels, de préférence dans un solvant organique, éventuellement en présence d'inhibiteurs de polymérisation, par exemple de bleu de méthylène ou de 2,6-ditertiobutyl-4-méthyl-phénol.

Selon une autre variante du présent procédé on fait réagir un composé 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazolique portant un substituant contenant un halogène mobile, comme par exemple le groupe chloroformyle ou le groupe chlorosulfonyle avec un composé contenant un groupe condensable, comme par exemple un groupe amine ou hydroxylique, et contenant encore au moins un groupe

carboxylique éventuellement modifié. Les exemples de tels composés condensables sont les acides amino- et hydroxy-carboxyliques, ainsi que leurs dérivés, comme le glycocolle, le β -hydroxypropionitrile, l'ester éthylique de l'acide glycolique et l'isopropylamide de l'acide p-aminobenzoïque.

La condensation se fait par les méthodes classiques, par exemple par chauffage des deux composantes en présence d'accepteurs d'acides, comme des bases azotées tertiaires et des sels d'acides faibles, par exemple la pyridine, le carbonate de sodium, le carbonate de calcium ou l'acétate de potassium, éventuellement dans un solvant organique, comme l'acétone ou le chlorobenzène.

Une autre variante du procédé consiste à fixer, sur un composé 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazolique portant un substituant contenant au moins un groupe capable de donner une réaction d'addition, un composé contenant un hydrogène mobile et contenant en outre au moins un groupe carboxylique éventuellement modifié. Des exemples de tels groupes capables de donner des réactions d'addition sont plus particulièrement des groupes vinyliques ou vinylènes activés par un groupe acidifiant en position voisine (tel que le groupe sulfonyle, carbonyle ou nitrile), comme le groupe acryloyle, et des esters ou amides hétérocycliques, comme des lactones ou des lactames, par exemple le groupe β -propiolactone, et des anhydrides cycliques, comme le groupe de l'anhydride succinique. Des exemples de composés carboxylés à hydrogène mobile sous forme de groupes hydroxyle, thiol et amino sont des acides amino-carboxyliques, des acides hydroxy-carboxyliques et des acides mercapto-carboxyliques ainsi que leurs dérivés à groupe carboxylique modifié, comme l'acide β -thio-propionique, l'ester éthylique de lalanine et le β -hydroxy-propionitrile. On peut en outre envisager, pour la fixation, des acides sulfoniés contenant des groupes carboxyliques et l'acide cyanhydrique.

La fixation est effectuée par les méthodes usuelles, par exemple par chauffage des deux composantes dans des solvants organiques, comme le chlorobenzène ou l'éther diméthyle de l'éthylenglycol, éventuellement en présence de catalyseurs, par exemple de catalyseurs acides, comme l'acide sulfurique, d'échangeurs d'ions sous la forme H et de l'acide borofluorhydrique dans le cas de lactones, ou de catalyseurs basiques, comme la triéthylamine ou le tert.butylate de sodium dans le cas d'éthylènes activés ou de catalyseurs fournissant des radicaux libres, comme le peroxyde de benzoyle dans le cas de la fixation, sur des oléfines, de mercaptans contenant des groupes carboxyliques.

Les groupes carboxyliques, esters carboxyliques, carbamyles et nitriles contenus dans les composés de formules 1 et 2 et symbolisés par W peuvent

être transformés l'un dans l'autre par des réactions connues. C'est ainsi par exemple que l'on estérifie des groupes carboxyliques, éventuellement par l'intermédiaire de leurs halogénures, avec des alcools ou des alcoolates alcalins, que l'on transforme en amides des groupes halogéno-formyles ou esters carboxyliques par réaction avec des amines primaires ou secondaires et que l'on estérifie des groupes nitriles, par l'intermédiaire de leurs groupes imincéthères, par réaction avec des alcoolates alcalins. Les esters carboxyliques dérivant d'alcanols supérieurs sont de préférence préparés par une conversion ultérieure du groupe carboxylique, du groupe nitrile ou d'un groupe ester dérivant d'alcanols inférieurs.

Les nouveaux composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliqes substitués répondant à la formule 2 sont incolores à légèrement jaunâtres suivant leur substitution. Particulièrement intéressants sont ceux qui absorbent le plus la lumière ultraviolette. En comparaison des composés antérieurement connus et ayant une constitution analogue, ils ont des propriétés améliorées du point de vue technique, comme par exemple une meilleure solubilité, une plus grande étendue du domaine d'emploi et une meilleure solidité à la sublimation. On les incorpore dans les matières supports sensibles à la lumière en faibles quantités de 0,001 à 5 %, plus particulièrement en quantités de 0,01 à 1 %, par rapport à la matière support.

Les acides carboxyliques libres, et plus spécialement sous forme de leurs sels avec des amines, comme la di- et la tri-éthanolamine, conviennent pour la stabilisation de solutions aqueuses ou alcooliques de matières sensibles à la lumière, comme les produits cosmétiques. Les esters d'acides carboxyliques, en particulier ceux qui dérivent d'alcanols supérieurs, comme les esters octyliques et décyliques, conviennent par ailleurs pour la stabilisation de polymères non polaires. Les nitriles et les amides d'acides carboxyliques ainsi que les esters dérivant d'alcanols inférieurs conviennent pour les substrats à polarité moyenne.

Comme matières supports pour les nouveaux composés de formule 1 on peut envisager en premier lieu des polymères, surtout des polymères entièrement synthétiques, par exemple des polymères d'addition, plus spécialement des polymères de composés contenant des doubles liaisons éthyléniques, comme par exemple le polychlorure de vinyle, le polychlorure de vinylidène, des polymères du styrène, des polymères de diènes, ainsi que leurs copolymères, le polyéthylène, le polypropylène, des composés polyacryliques, plus spécialement le polyméthacrylate de méthyle ou le polyacrylonitrile, en outre des polymères de condensation, comme des polyesters, par exemple les polytéraphthalates d'éthylène-glycol, ou des polyamides, par exemple

le polycaprolactame, ou encore des polymères mixtes, comme par exemple des résines polyesters. C'est-à-dire des polymères d'addition d'oléfines, comme le styrène ou le méthacrylate de méthyle, et de polyesters non saturés; en outre des polymères naturels ou leurs modifications synthétiques, comme par exemple la cellulose, les esters et les éthers cellulosiques et les protéines.

Le poids moléculaire des polymères mentionnés ci-dessus joue un rôle secondaire tant qu'il n'est pas en dehors de l'intervalle requis pour les propriétés mécaniques caractéristiques des polymères en question. Suivant le polymère il peut varier entre 1 000 et plusieurs millions.

Pour introduire les nouveaux composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliqes substitués dans ces polymères on peut, suivant la nature des polymères, incorporer au moins un de ces composés et éventuellement d'autres additifs, comme par exemple des plastifiants, des anti-oxydants, des stabilisants à la chaleur et des pigments, dans le polymère à l'état fondu, par les techniques usuelles, avant ou pendant le façonnage, ou les dissoudre dans le ou les monomères correspondants avant la polymérisation, à condition qu'ils ne réagissent pas avec les monomères en question, ou dissoudre le polymère et les additifs dans des solvants et évaporer ces derniers ultérieurement. On peut également faire monter les nouveaux composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliqes substitués, à partir de bains, par exemple à partir de dispersions aqueuses, sur des pellicules ou des fils, ou les mélanger directement, à l'état de solutions neutres, aux substrats liquides à protéger.

On peut aussi protéger les matières sensibles à la lumière contre les effets nocifs de la lumière en les enduisant d'une couche protectrice par exemple d'une laque, contenant au moins un composé de formule 1 conforme à la définition, ou en les recouvrant avec des articles, avantageusement des pellicules, contenant ces photoprotéinifiques. Dans ces deux cas la quantité des protéinifiques ajoutée est avantageusement de 10 à 30 % (par rapport à la matière de la couche protectrice) pour des couches protectrices de moins de 0,01 mm d'épaisseur, et de 1 à 10 %, pour des couches protectrices de 0,01 à 0,1 mm d'épaisseur. Ces agents de protection contre la lumière sont d'autant plus intéressants qu'ils sont plus incolores, car alors ils ne confèrent pas de colorations jaunes aux produits finals.

Les composés benzotriazoliqes qui contiennent eux-mêmes aussi peu que possible de groupes polaires, comme des groupes carbamyles ou sulfamyles secondaires, conviennent particulièrement dans des polymères non polaires. Dans ce cas on préfère en général des produits à bas point d'ébullition à cause de leur solubilité.

Pour certains types d'application, en particulier lorsqu'on doit poudrer des copeaux chauds avec les corps protecteurs, il est particulièrement intéressant d'utiliser des produits qui fondent au-dessus de la température de ramollissement des polymères en question et qui, malgré cela, sont suffisamment solubles dans le polymère fondu.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Sauf indication contraire, les parties dont il est question dans ces exemples s'entendent en poids.

Exemple 1. — Le colorant azoïque encore humide, obtenu par copulation de 26,1 parties du β -hydroxyéthylamide de l'acide 3-nitro-4-amino-benzène-sulfonique diazoté avec 18,0 parties d'acide β -(3-méthyl-4-hydroxyphényle)-propionique (obtenu par saponification du produit de fixation de l'acrylonitrile sur l'o-crésol) est délayé avec 200 parties en volume d'une lessive de soude caustique binormale. Dans la solution formée on introduit 30 parties de poudre de zinc. On ajoute goutte à goutte en une heure 50 parties en volume d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, tout en maintenant la température au-dessous de 45 °C. En refroidissant on acidifie la solution, qui est alors jaune, avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que le papier rouge congo bleuisse légèrement. On sépare par essorage le précipité alors formé et on le lave bien avec de l'eau; après quoi on l'agit avec une solution diluée de carbonate de sodium et on filtre. Par acidification du filtrat on obtient le β -hydroxyéthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl - 5' - β - carboxyéthylphényle) - benzotriazole-5-sulfonique.

Dans un mélange de méthyléthylcétone et d'o-dichlorobenzène le produit cristallise en cristaux presque incolores qui fondent à 174 °C. La masse fondu jaune se solidifie à nouveau et le produit fond alors à 194 °C. Dans l'alcool dilué on obtient directement la forme fondant à 194 °C, en cristaux jaunâtres.

En opérant de manière analogue et en utilisant les 4-amino-3-nitro-benzène-sulfonamides correspondants, on obtient les composés suivants :

Le butylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl - 5' - β - carboxyéthylphényle) - benzotriazole - 5 - sulfonique;

Le cyclohexylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl - 5' - β - carboxyéthylphényle) - benzotriazole-5-sulfonique;

Le diéthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl - 5' - β - carboxyéthylphényle) - benzotriazole-5-sulfonique;

Le γ -méthoxypropylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy - 3' - méthyl - 5' - β - carboxyéthylphényle) - benzotriazole-5-sulfonique, et

Le benzylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-

5' - β - carboxyéthylphényle) - benzotriazole - 5 - sulfonique.

Exemple 2. — Le colorant azoïque encore humide, obtenu par copulation de 13,8 parties d'o-nitraniline diazotée avec 24,2 parties de 2-hydroxy-2'-carboxy-5-méthyl-1.1'-diphénylethane est dissous avec 400 parties en volume d'eau et 100 parties en volume d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Après avoir ajouté 40 parties de poudre de zinc on ajoute goutte à goutte 50 parties en volume d'ammoniaque concentrée, la couleur virant alors rapidement du violet rouge au vert-jaune. On poursuit l'agitation du mélange pendant encore une heure à 80 °C, on le verse sur une solution de 300 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré dans 1 000 parties en volume d'eau. Le 2-[2'-hydroxy-3'-(o-carboxyphénylethyl) - 5' - chlrophényle] - benzotriazole qui a précipité est purifié par recristallisation dans un mélange d'acide acétique glacial et de chlorobenzène. Il fond alors à 210 °C.

En opérant de manière analogue mais en utilisant le 2-hydroxy-2'-carboxy-5-chloro-1.1'-diphénylethane au lieu du 2-hydroxy-2'-carboxy-5-méthyl-1.1'-diphénylethane mentionné, on obtient le 2 - [2' - hydroxy - 3' - (o - carboxyphénylethyl) - 5' - chlrophényle] - benzotriazole. Les dérivés du diphénylethane utilisés ici se préparent par réduction à l'aide de poudre de zinc en milieu alcalin à partir des dérivés correspondants de la benzophénone.

Exemple 3. — Le colorant azoïque encore humide, obtenu par copulation de 55,5 parties de carboxyméthylamide de l'acide 3-nitro-4-amino-benzène-sulfonique diazoté (obtenu par réaction du chlorure de l'acide 3-nitro-4-chloro-benzène-sulfonique avec le glycocolle en milieu légèrement alcalin, à la température ambiante, et réaction ultérieure avec l'ammoniaque à 130 °C) avec 21,6 parties de p-crésol est dissous dans 400 parties en volume d'une lessive de soude caustique binormale et on ajoute à la solution 50 parties de poudre de zinc, tout en maintenant la température entre 35 et 40 °C. Pour achever la décoloration on ajoute encore 40 parties en volume d'une lessive de soude caustique concentrée et on agite le mélange pendant une heure. On précipite le carboxyméthylamide de l'acide 2 - (2' - hydroxy - 5' - inéthylphényle) - benzotriazol-5-sulfonique en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à réaction acide au congo et on le purifie en le dissolvant dans une solution de carbonate de sodium, en le filtrant et en le reprécipitant, et également en le recristallisant ensuite dans un mélange de diméthylformamide et d'acide acétique glacial. Au chauffage la substance se décompose à environ 250 °C.

Si, au lieu des 21,6 parties de p-crésol, on utilise 36 parties d'acide β -(3-méthyl-4-hydroxyphényle)-propionique, on obtient le carboxyméthylamide de

l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'-3-carboxyéthylphénol)-benzotriazole-5-sulfonique.

Exemple 4. — On chauffe dans un appareil muni d'un séparateur d'eau 10 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-3-carboxyéthylphénol)-benzotriazole (obtenu en utilisant l'acide β -p-hydroxyphénol-propionique et l'o-nitraniline comme à l'exemple 1) avec 100 parties en volume de toluène, 20 parties en volume de butanol et 0,5 partie de chlorure de l'acide p-toluenesulfonique, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'eau pendant trois heures. Après lavage avec une solution à 2 % de carbonate de sodium on évapore le solvant et l'on obtient ainsi le 2-(2'-hydroxy-5'- β -butoxy-carbonyl-éthylphénol)-benzotriazole qui, recristallisé dans la ligroine (zone d'ébullition : 100-140 °C) fond à 92 °C.

En utilisant les alcools correspondants et en opérant de la même façon on obtient le 2-(2'-hydroxy-5'- β -décyloxycarbonyl-éthyl-phénol)-benzotriazole, le 2-[2'-hydroxy-5'-(β -(β '-éthyl-hexyloxycarbonyl)-éthyl]-phénol]-benzotriazole, et le 2-(2'-hydroxy-5'- β -cyclohexyloxycarbonyl-éthylphénol)-benzotriazole.

L'ester éthylique analogue s'obtient par une estérisation de Fischer normale dans l'éthanol.

Exemple 5. — On dissout 28,3 parties de 2-(2'-hydroxy-5'- β -carboxyéthylphénol)-benzotriazole dans 300 parties en volume de diméthylformamide anhydre. A cette solution on ajoute goutte à goutte 14,0 parties de chlorure de thionyle, en portant la température à 50-60 °C. Après un repos de quinze minutes à cette température, l'excès de chlorure de thionyle est chassé sous pression réduite et la solution du chlorure d'acide obtenu est additionnée de 20,0 parties de cyclohexylamine, à une vitesse telle que la température n'excède pas 30 °C. On chauffe ensuite le mélange lentement sur le bain d'eau et on maintient la solution pendant une heure sur le bain d'eau bouillant. Après refroidissement on rend le mélange acide au congo par addition d'acide chlorhydrique dilué, on sépare par essorage le 2-(2'-hydroxy-5'- β -cyclohexylaminocarbonyl-éthylphénol)-benzotriazole et on le recristallise dans un mélange d'acide acétique glacial et de diméthylformamide. Il fond à 230 °C.

En utilisant les amines correspondantes on obtient, par le même mode opératoire, le 2-(2'-hydroxy-5'- β -butylaminocarbonyl-éthyl-phénol)-benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'- β -benzylaminocarbonyl-éthyl-phénol)-benzotriazole ou le 2-(2'-hydroxy-5'- β -allylaminocarbonyl-éthylphénol)-benzotriazole.

Le 2-(2'-hydroxy-5'-carboxyéthylphénol)-benzotriazole peut être obtenu par réduction du colorant monoazoïque obtenu par copulation de l'o-nitraniline diazotée avec l'acide p-hydroxy-hydrocinnamique.

Exemple 6. — Le colorant encore humide, obtenu

par copulation de 26,3 parties d'o-tosyloxy-aniline diazotée avec 18,1 parties de 3-carboxyméthoxy-4-méthyl-aniline en solution dans l'acide acétique glacial, est dissous avec 100 parties en volume de pyridine et 100 parties en volume d'eau; à la solution obtenue on ajoute, à 20 °C, une solution d'hypochlorite de sodium (préparée en envoyant 17,7 parties de chlore gazeux dans 100 parties en volume d'une lessive de soude caustique 2,5-n refroidie par de la glace) et on agite pendant vingt-quatre heures. Puis on ajoute 10 parties d'hydroxyde de sodium solide, on chasse la pyridine par distillation et on maintient la solution aqueuse pendant encore deux heures à reflux. Lorsqu'on acidifie le 2-(2'-hydroxyphénol)-5-carboxyméthoxy-6-méthylbenzotriazole précipite et on le sépare par essorage.

On obtient le même produit en alkylant partiellement avec le chloracétate de sodium, le 2-phényl-2',5-dihydroxy-6-méthyl-benzotriazole, corps que l'on obtient en démethylant, en solution alcaline, le colorant azoïque préparé par copulation de l'o-méthoxy-aniline diazotée avec la 3-méthoxy-4-méthyl-aniline et oxydé par des sels du cuivre bivalent.

Exemple 7. — On fait bouillir à reflux pendant quatre heures 27,1 parties de 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthyl-phénol)-5-mercaptopo-benzotriazole ($F = 128$ °C), sous azote, dans 300 parties en volume de dioxane avec 10 parties d'acrylate d'éthyle et 5 parties de triéthylamine. Ensuite on chasse le solvant par distillation sous pression réduite et on fait cristalliser le résidu dans la ligroine. On obtient 28 parties de 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphénol)-5- β -éthoxycarbonyl-éthylthio-benzotriazole qui fond à 87 °C.

Le 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphénol)-5-mercaptopo-benzotriazole utilisé comme corps de départ se prépare à partir du chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphénol)-benzotriazole-5-sulfonique par réduction avec la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique dans l'acide acétique glacial. Ce sulfochlorure se prépare par des méthodes classiques à partir de l'acide sulfonique correspondant que l'on obtient par réduction du colorant monoazoïque résultant de la copulation de l'acide o-nitraniline-p-sulfonique diazoté avec le 2,4-diméthylphénol. Si l'on réduit, au moyen de sulfite de sodium, le 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphénol)-benzotriazole-5-sulfochlorure mais en ne poussant la réaction que jusqu'à obtention de l'acide sulfonique et si l'on fait réagir ensuite ce dernier, comme décrit plus haut, avec l'acrylonitrile, on obtient le 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphénol)-5- β -cyanéthylsulfonyl-benzotriazole.

Exemple 8. — On chauffe à reflux pendant trois heures 22,7 parties de 2-(2'.4'-dihydroxyphénol)-benzotriazole dans 50 parties en volume de chlorobenzène avec 10,0 parties d'anhydride succinique et 0,3 partie de chlorure de l'acide toluène-

sulfonique. Après refroidissement on obtient le 2-(2'-hydroxy-4'- β -carboxypropionyloxy-phényle)-benzotriazole. Le 2-(2'.4'-dihydroxyphényle)-benzotriazole peut s'obtenir par réduction du colorant monoazoïque obtenu par copulation de l'o-nitraniline diazotée et du résorcinol.

Exemple 9. — A une solution de 22,0 parties d'ester éthylique du glycocolle dans 200 parties en volume de pyridine on ajoute goutte à goutte une suspension de 28,8 parties de chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényle)-benzotriazole-5-carboxylique dans 100 parties en volume de dioxanne, à la température ambiante. On agite le mélange pendant deux heures à la température ambiante, puis on le chauffe à 50 °C. Après refroidissement on verse sur 2 000 parties en volume d'acide chlorhydrique binormal refroidi par de la glace et on sépare par essorage l'éthoxycarbonylméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényle)-benzotriazole-5-carboxylique obtenu.

De manière analogue, en utilisant l'ester éthylique de la sarcosine, on obtient le N-méthyl-éthoxycarbonylméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényle)-benzotriazole-5-carboxyle. Si l'on fait réagir le chlorure d'acide carbonique avec l'ester méthylique de l'acide p-hydroxybenzoïque, réaction qui fournit l'ester p-méthoxycarbonylphényle de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényle)-benzotriazole-5-carboxylique, on chauffe à 90 °C. Le chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényle)-benzotriazole-5-carboxylique se prépare par réaction de l'acide carboxylique correspondant avec le chlorure de thionyle, et l'acide, de son côté, peut s'obtenir par réduction du colorant monoazoïque résultant de la copulation de l'acide 4-amino-3-nitrobenzoïque diazoté avec le p-crésol.

Exemple 10. — A une solution de 50 parties de p-hydroxybenzoate de méthyle dans 100 parties en volume de chlorobenzène et 12 parties de diméthylaniline on ajoute lentement, à 50 °C, 33,7 parties de chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique (voir exemple 7) en suspension dans 100 parties en volume de chlorobenzène, puis on chauffe le mélange pendant deux heures sur le bain d'eau bouillant. On recouvre ensuite le mélange refroidi par de la glace, avec une solution de 150 parties en volume d'une lessive de soude caustique binormale dans 200 parties en volume d'éthanol et, après avoir bien secoué, on sépare la phase aqueuse-alcoolique. En acidifiant avec précaution, à froid, avec de l'acide chlorhydrique 5-n, on obtient l'ester p-méthoxycarbonylphényle de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique.

Exemple 11. — A une solution de 20 parties de glycocolle dans 200 parties de pyridine et 30 parties de triéthylamine on ajoute, à la température ambiante, 36,5 parties de chlorure de l'acide 2-(2'

hydroxy-5'-tert.butylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique (pour la préparation de ce corps voir les indications fournies à l'exemple 7) en suspension dans 100 parties de dioxanne. Après avoir laissé reposer le tout pendant quatre heures à la température ambiante on verse le mélange, en refroidissant, sur 5 000 parties en volume d'acide chlorhydrique binormal, ce qui fait précipiter le carboxyméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-tert.butylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique. Recristallisé dans l'éthanol ce corps fond à 179 °C.

Si, au lieu du chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-tert.butylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique, on utilise une quantité équivalente de chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique, de chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-benzylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique ou de chlorure de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-phénylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique, il se forme respectivement le carboxyméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique, le carboxyméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-benzylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique ou le carboxyméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-phénylphényle)-benzotriazole-5-sulfonique.

Exemple 12. — Le colorant azoïque encore humide (obtenu par copulation de 13,8 parties d'o-nitraniline diazotée avec 21,4 parties de 4-hydroxy-4'-carboxy-diphényle) est dissous avec 20 parties d'hydroxyde de sodium dans 200 parties en volume d'eau. On réduit ensuite, à 40-50 °C, jusqu'à la décoloration par addition de 30 parties de poudre de zinc et on poursuit l'agitation pendant douze heures à la température ambiante. On acidifie le mélange réactionnel par un excès d'acide chlorhydrique, on sépare le précipité par essorage et on le recristallise dans un mélange de diméthylformamide et d'acide acétique glacial. On obtient le 2-[2'-hydroxy-5'-(4"-carboxyphényle)-phényle]-benzotriazole dont le point de fusion est supérieur à 280 °C.

Exemple 13. — On fait bouillir à reflux pendant douze heures 27,9 parties de 2-(2'-hydroxy-3'- β -méthylallyl-5'-méthylphényle)-benzotriazole (corps qui fond à 94 °C et que l'on obtient par transposition de Claisen de l'éther obtenu à partir du 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényle)-benzotriazole et du chlorure de méthallyle) avec 12 parties en volume d'une solution aqueuse à 80 % d'acide thio-glycolique et 0,2 partie de peroxyde de benzoyle dans 200 parties en volume d'acide acétique glacial. On dilue ensuite avec de l'eau la solution acétique encore chaude, on sépare le précipité formé par essorage et on le dissout dans une solution binormale d'hydroxyde de sodium. On filtre la solution alcaline jaune et on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique binormal et on sépare par essorage le précipité formé,

on le lave à l'eau et on le cristallise dans la ligroïne. On obtient le 2-(2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -carboxyméthylthiopropyl-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole qui fond à 114 °C.

Si, tout en opérant comme dans cet exemple, on utilise, au lieu de 12 parties en volume d'une solution à 80 % d'acide thioglycolique, 12 parties d'acide β -thiopropionique on obtient le 2-[2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -(β '-carboxyéthylthio)-propyl-5'-méthylphényle]-benzotriazole qui fond à 142 °C.

L'estérification de ces deux acides avec l'éthanol, le butanol ou l'octanol fournit respectivement les composés suivants :

Le 2-[2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -(éthoxycarbonylméthylthio)-propyl-5'-méthylphényle]-benzotriazole ;

Le 2-[2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -(octyloxycarbonylméthylthio)-propyl-5'-méthylphényle]-benzotriazole ;

Le 2-[2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -(3'-éthoxycarbonyléthylthio)-propyl-5'-méthylphényle]-benzotriazole ;

Le 2-[2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -(β '-butoxy-carbonyléthylthio)-propyl-5'-méthylphényle]-benzotriazole, et

Le 2-[2'-hydroxy-3'- β -méthyl- γ -(β '-octyl-oxycarbonyléthylthio)-propyl-5'-méthylphényle]-benzotriazole.

Exemple 14. — On chauffe sur le bain d'eau pendant trois heures la solution, obtenue à l'exemple 5, contenant le chlorure de l'acide β -[3'-benzotriazolyl-(2'')-4'-hydroxyphényle-1']-propionique, avec un excès d'alcool benzyle. Puis on chasse l'excès d'alcool benzyle et de diméthylformamide par distillation sous le vide de la trompe à eau. Il reste le 2-(2'-hydroxy-5'- β -benzyloxycarbonyléthylphényle)-benzotriazole qui, recristallisé dans l'isopropanol, fond à 117 °C. De la même manière, en utilisant les alcools correspondants, on obtient :

Le 2-(2'-hydroxy-5'- β -méthoxycarbonyléthylphényle)-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-5'- β -allyloxycarbonyléthylphényle)-benzotriazole, et

Le 2-(2'-hydroxy-5'- β -phényloxycarbonyléthylphényle)-benzotriazole.

Exemple 15. — On fait bouillir à reflux pendant six heures, sous 12 mm de mercure, 15 parties de 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -carboxyéthylphényle)-5-chlorobenzotriazole, 30 parties d'alcool dodécylque et 0,8 partie d'acide sulfurique. On élimine ensuite l'excès d'alcool, sous la même pression, et on verse le résidu de distillation sur de la glace. Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -dodécyloxycarbonyléthylphényle)-5-chlorobenzotriazole ainsi obtenu, lorsqu'il a été recristallisé dans l'isopropanol, fond à 82 °C.

De manière analogue on prépare les esters suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -dodécyloxycarbonyléthylphényle)-5-méthyl-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -dodécyloxycarbonyléthylphényle)-4,6-dichlorobenzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -dodécyloxycarbonyléthylphényle)-5,6-diméthylbenzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -dodécyloxycarbonyléthylphényle)-5-méthoxybenzotriazole, et

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -dodécyloxycarbonyléthylphényle)-5-éthoxybenzotriazole.

Exemple 16. — On chauffe à reflux pendant six heures 15 parties de 2-(2'-hydroxy-3'-o-carboxyphényleméthyl-5'-méthylphényle)-benzotriazole avec 30 parties de butanol et 1 partie d'acide sulfurique. On verse la solution obtenue sur 20 parties de glace et 400 parties d'eau. Lorsqu'on agite le 2-(2'-hydroxy-3'-o-butoxycarbonylphényleméthyl-5'-méthylphényle)-benzotriazole cristallise. Après recristallisation dans l'éthanol il fond à 73 °C.

De manière analogue on prépare les esters suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-3'-o-butoxycarbonylphényleméthyl-5'-chlorophényle)-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-o-butoxycarbonylphényleméthyl-5'-chlorophényle)-5-chlorobenzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- δ -butoxycarbonylbutyl-5'-méthylphényle)-benzotriazole, et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-butoxycarbonylméthylphényle)-benzotriazole.

Exemple 17. — Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-carboxyphénylephényle)-benzotriazole fournit, après transformation en chlorure d'acide comme dans l'exemple 5 et réaction de la solution ainsi obtenue dans le diméthylformamide avec un excès d'alcool allylique comme à l'exemple 14, le 2-(2'-hydroxy-5'-p-allyloxycarbonylphénylephényle)-benzotriazole qui, recristallisé dans l'éthanol fond à 138 °C.

Exemple 18. — On agite bien 34,1 parties de 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -carboxyéthylphényle)-5-carboxy-benzotriazole avec 1 partie de diméthylformamide et 100 parties de chlorobenzène, et on ajoute 28 parties de chlorure de thionyle. Après qu'on a chauffé doucement, il commence à se produire un vif dégagement de SO₂. On chauffe le mélange à reflux jusqu'à ce qu'il se soit formé une solution limpide. Après avoir fait bouillir à reflux pendant encore un quart d'heure on chasse par distillation 50 parties de chlorobenzène, qui entraîne également un peu de chlorure de thionyle en excès. On refroidit la solution obtenue à 70 °C, on y ajoute lentement 100 parties d'éthanol et ensuite on la fait bouillir à reflux pendant trois quarts d'heure. Lorsqu'on refroidit à 0 °C le produit précipite à l'état cristallisé et on le sépare par essorage. On peut récupérer une quantité supplémentaire du produit à partir de la liqueur-mère en la concentrant. Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -carboxyéthylphényle)-5-carboxybenzotriazole ainsi obtenu, lorsqu'il a été recristallisé dans l'éthanol, fond à 104 °C.

En utilisant des alcools correspondants on obtient les substances suivantes :

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -méthoxycarbonyl-éthylphényl)-5-méthoxycarbonyl-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -butoxycarbonyl-éthylphényl)-5-butoxycarbonyl-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -octyloxycarbonyl-éthylphényl)-5-octyloxycarbonyl-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -cyclohexyloxycarbonyl-éthylphényl)-5-cyclohexyloxycarbonyl-benzotriazole ;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -benzyloxycarbonyl-éthylphényl)-5-benzyloxycarbonyl-benzotriazole, et

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -phénoxycarbonyl-éthylphényl)-5-phénoxycarbonyl-benzotriazole.

Exemple 19. — On transforme en chlorure d'acide, comme à l'exemple 18, 34,1 parties d'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -carboxyéthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique. On dilue la solution obtenue, alors qu'elle est encore chaude, avec 100 parties en volume de ligroïne, on y ajoute ensuite 16 parties de méthylamine (sous forme d'une solution aqueuse à 30 %) et on fait bouillir à reflux pendant une demi-heure sous bonne agitation. Après avoir laissé refroidir le mélange réactionnel on l'acidifie avec 20 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré, ce qui fait précipiter le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -méthylaminocarbonyléthylphényl)-5-méthylaminocarbonyl-benzotriazole. Une recristallisation dans le diméthylformamide fournit un produit pur qui fond au-dessus de 260 °C.

De manière analogue on prépare les dérivés suivants :

Le cyclohexylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -cyclohexylaminocarbonyléthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique, et ;

Le benzylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -benzylaminocarbonyléthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique.

Exemple 20. — En opérant comme à l'exemple 18 on transforme en chlorure d'acide 34,1 parties d'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -carboxyéthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique. Ce composé cristallise lorsqu'on refroidit bien la solution. On le sépare par essorage et on le lave bien avec de la ligroïne. Après séchage on le reprend dans 100 parties en volume de méthyléthylcétone et, en agitant bien, on ajoute 45 parties de morpholine. On ajoute ensuite au mélange réactionnel, qui est devenu épais, 500 parties d'eau et 30 parties d'acide chlorhydrique concentré : après quoi on chasse la méthyléthylcétone par entraînement à la vapeur d'eau. Il reste une huile insoluble dans l'eau que l'on reprend dans l'éthanol. On dilue à l'eau avec précaution la solution ainsi obtenue jusqu'à ce qu'elle devienne juste un peu trouble.

Au repos le morpholide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -morpholinocarbonyl-éthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique cristallise en fines aiguilles que l'on recristallise dans un mélange d'éthanol et d'eau.

De manière analogue on obtient les produits suivants :

Le diméthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -diméthylaminocarbonyléthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique, et

Le butylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'- β -butylaminocarbonyléthylphényl)-benzotriazole-5-carboxylique.

Exemple 21. — On mélange 100 parties de poudre de polyéthylène (DFD 4400 de la Société Union Carbide International Chemical Company, 30 East, 42nd Street, New York, N.Y. E.U.A.) avec 0,25 partie de l'un des composés indiqués ci-dessous et on travaille le mélange à l'extrudeuse pour en faire une feuille d'environ 0,06 mm d'épaisseur. Des bandes découpées dans cette pellicule, qui吸orbe la lumière ultraviolette, sont exposées dans le fadéomètre pendant 250 heures. On détermine par spectrophotométrie la teneur de la pellicule en agent photopréservatif avant et après l'exposition à la lumière. La perte est d'environ 10 % pour les composés conformes à l'invention. Dans le tableau 1 ci-dessous on a indiqué les pertes

N°	Composés	Perte après 250 heures d'exposition dans le fadéomètre %
	Composés dépourvus du groupe dérivé d'acide carboxylique :	
1	2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole	72
2	2-(2'-hydroxy-5'-tert. butylphényl)-benzotriazole	50
3	2-(2'-hydroxy-5'-chlorophényl)-benzotriazole	50
4	2-(2'-hydroxy-3'-tert. butyl-5'-méthylphényl)-benzotriazole	33
5	2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chloro-benzotriazole	40
	Composés conformes à l'invention :	
6	2-(2'-hydroxy-5'- β -décyloxycarbonyl-éthylphényl)-benzotriazole	9
7	2-(2'-hydroxy-5'- β -butoxycarbonyléthylphényl)-benzotriazole	12
8	2-[2'-hydroxy-5'-(β - β '-éthylhexyloxycarbonyl-éthylphényl)-benzotriazole	8
9	2-(2'-hydroxy-5'- β -cyclohexyloxycarbonyléthylphényl)-benzotriazole	10
10	2-(2'-hydroxy-3'-o-butoxycarbonylphényl-méthyl-5'-méthylphényl)-benzotriazole	9

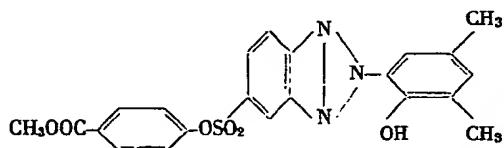
subies au cours de l'exposition à la lumière, lorsqu'on utilise d'autres agents photoprotéinants.

Ainsi qu'on le voit sur ce tableau, la perte de poids subie, au cours de l'exposition à la lumière, est beaucoup plus faible dans le cas des composés conformes à l'invention que dans le cas des absorbants UV antérieurement connus. Cette différence est probablement due au fait que la solidité à la sublimation des photopréservatifs conformes à l'invention est meilleure que celle des substances témoins. En effet, si l'on fixe entre deux plaques de verre la feuille contenant le composé 1 du tableau I et qu'on expose l'ensemble à la lumière de la même façon, la perte subie dans ces conditions n'est également que de 10 %. Cette amélioration de la solidité à la sublimation se manifeste nettement lors du filage de fibres de polypropylène. Lorsqu'on utilise le composé 1 du tableau I il se produit une sublimation qui se traduit par la formation de « barbes cristallines » sur les parties froides de la machine de filage. Par contre, lorsqu'on utilise le composé de formule 3, on n'observe pas de telles perturbations.

Exemple 22. — On fabrique des pellicules d'acétate de cellulose en coulant sur du verre une solution constituée de 150 parties d'acétylcellulose (acétate 2,5 de la Société Lonza AG, Weil, République fédérale allemande), 20 parties de phthalate de dibutyle, 825 parties d'acétone et 0,5 partie de 2-(2'-hydroxy-3'.5'-diméthylphényl)-5-β-carbéthoxyéthylthio-benzotriazole. Des bandes découpées dans ces pellicules sont exposées à la lumière dans le fadéomètre pendant 1 000 heures et on mesure leur absorption de la lumière à 365 m μ avant et après l'irradiation. La transmission est de 10 % avant exposition à la lumière et de 12 % après cette exposition. La diminution de teneur en absorbant UV qui est survenue au cours de l'exposition à la lumière n'est que de 9 %. La feuille ainsi irradiée ne présente pas les phénomènes d'apparition de la fragilité que l'on observe dans le cas de pellicules de même composition mais dépourvues d'agent de protection contre la lumière.

De manière analogue on peut préparer des pellicules absorbant la lumière ultraviolette et solides à la lumière à partir d'autres esters cellulosiques dans l'acétone.

Exemple 23. — A 100 parties d'une résine polyester liquide commerciale (IC-312 de la Société Interchem. Corp. N.Y.) on mélange 0,02 parties du composé répondant à la formule suivante



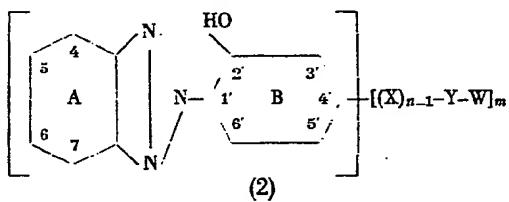
et 1 partie de peroxyde de benzoyle, et on durcit le mélange à 80 °C entre des plaques de verre servant de moule. Les plaques de résine polyester ainsi obtenues, qui ont 2 mm d'épaisseur, absorbent pratiquement toute la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 360 m μ et elles sont très bien stabilisées contre le jaunissement; en comparaison d'une plaque identique mais dépourvue d'agent de protection contre la lumière, on ne détermine que 11 % de la perte de transmission surveillant après 500 heures d'irradiation au fadéomètre à 420 m μ .

Exemple 24. — Pour en faire une feuille on travaille au laminoir à deux cylindres, à 150 °C, un mélange constitué de 65 parties de chlorure de polyvinyle (de la Société Lonza AG. Bâle, Suisse), 32 parties de phtalate de dioctyle, 2 parties de laurate de baryum et de cadmium et 1 partie de 2-(2'-hydroxy-5'- β -butylaminocarbonyl-éthyl-phényl)-benzotriazole. La feuille absorbe la lumière ultraviolette et elle est en même temps protégée contre les effets nocifs de la lumière. Après 750 heures d'exposition dans le fadémètre elle est encore totalement indemne, tandis qu'une feuille de composition analogue mais dépourvue d'absorbants UV présente déjà des taches brunes au bout de cinq cents heures.

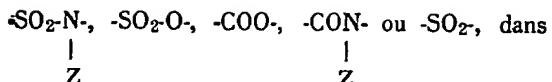
Exemple 25. — On mélange 100 parties de méthacrylate de méthyle, 0,1 partie de 2-(2'-hydroxy-5'- β -butoxycarbonylénthyl-phényl)-benzotriazole et 0,2 partie de peroxyde de lauroyle servant d'accélérateur de polymérisation, et on polymérisé à 70 °C dans un moule de verre pour obtenir une plaque de 4 mm d'épaisseur. On expose la plaque pendant 1 000 heures dans le fadéomètre et on mesure la transmission à 360 m μ ; celle-ci est inférieure à 1 % et elle ne diffère pas de la valeur de départ. La plaque ne présente ni coloration jaune ni fissures superficielles. Cette matière peut donc être utilisée comme filtre à ultraviolet stable à la lumière.

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :
 1^o A titre de produits industriels nouveaux :
 a. Les composés benzotriazoliques répondant
 à la formule générale 2



dans laquelle X représente un pont bivalent choisi dans l'ensemble formé par les groupes $-O-$, $-S-$,



lesquels Z désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle, X étant relié aux noyaux A et/ou B par O, S ou C,

Y représente un reste bivalent aliphatique, araphatique ou aromatique dans lequel d'éventuels hétéro-atomes sont séparés par au moins deux atomes de carbone l'un de l'autre et d'hétéroatomes présents dans X et W,

W représente le groupe -CN, un groupe -CONR'R'' ou un groupe -COOR, dans lesquels R', R'' et R représentent chacun indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle, et

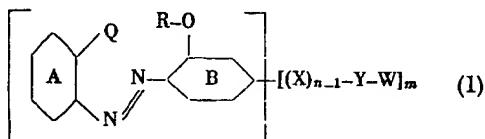
n et m, indépendamment l'un de l'autre, représentent le nombre 1 ou le nombre 2, et dans laquelle le noyau A peut porter comme substituants, aux positions 4, 5 et 6, des groupes alkyles, alcoxy, carboxy, esters carboxyliques, carbamyles, sulfamyles, alkylsulfonyles ou des halogènes, et le noyau B peut porter comme substituants, aux positions 3', 4' et 5', des groupes hydrocarbonés, des groupes alcoxy ou des atomes d'halogène,

Et le groupement $-(X)_{n-1}\text{-Y-W}]$ est relié à au moins une des positions 4, 5, 6, 3', 4' et 5' mentionnées ci-dessus;

b. Les matières organiques dont la solidité à la lumière a été améliorée par la présence, au sein de ces matières, d'un composé tel que spécifié sous 1° a;

c. Les filtres à lumière qui contiennent un composé tel que spécifié sous 1° a.

2° Un procédé de préparation des composés benzotriazoliques spécifiés sous 1° a, selon lequel on réduit un colorant azoïque répondant à la formule générale 1



dans laquelle R représente l'hydrogène, un groupe alkyle ou aralkyle ou un reste acyle, et dans laquelle Q représente le groupe nitro, ou on oxyde un colorant azoïque répondant à cette même formule 1 dans laquelle Q représente le groupe amino, et ensuite on libère éventuellement le groupe hydroxy-

lique estérifié ou éthérifié qui occupe la position 2', de manière à obtenir un composé benzotriazolique répondant à la formule 2 définie sous 1° a;

3° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 2°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Pour préparer des composés 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazoliques de formule 2 qui contiennent des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés dans un reste alcoxy et/ou dans un reste alkylthio, on fait réagir un composé 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazolique contenant au moins un autre groupe hydroxylique estérifiable sur le noyau et/ou au moins un groupe thiol éthérifiable, avec un composé organique contenant des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés et un halogène mobile;

b. Pour préparer des composés 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazoliques de formule 2 contenant des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés dans un reste alcoxy et/ou dans un reste alkylthio, on fixe un composé organique réactif contenant des groupes carboxyliques éventuellement estérifiés ou libérant de tels groupes lors de la réaction d'addition, sur un composé 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazolique contenant au moins un autre groupe hydroxylique éthérifiable sur le noyau et/ou au moins un groupe thiol éthérifiable;

c. Pour préparer des composés 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazoliques de formule 2, on fait réagir un composé 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazolique qui porte un substituant contenant un halogène mobile, avec un composé contenant un groupe condensable et contenant en outre au moins un groupe carboxylique éventuellement modifié;

d. Pour préparer des composés 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazoliques de formule 2, on fixe un composé contenant un hydrogène mobile et contenant en outre au moins un groupe carboxylique éventuellement modifié, sur un composé 2-(2'-hydroxyphényle)-benzotriazolique qui porte un substituant renfermant au moins un groupe capable de donner des réactions d'addition.

Société dite : J. R. GEIGY S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENTHAUD jeune)